Concours de deuxième année. —

Dufloure.

Gentianées et leurs produits. —

La famille des Gentianées compte des représentants surtout dans les régions boréales, cependant l'Erythræa centaurea se rencontre dans les régions boréales de l'Afrique. La Gentianea lutea se rencontre sur les hauteurs alpestres et dans le Nord de l'Europe. —

Ces plantes sont toutes caractérisées par un suc amer, objet de leur emploi.

Feuilles opposées non stipulées, opposées dans le Menyanthe.

Inflorescence centripète, parfois mixte.

Calice monophylle à 5 divisions.

Corolle gamopétale à 5 divisions.

Etamines isostémones, alternant avec les divisions de la corolle.

Anthères à 2 loges à déhiscence longitudinale introrse et renfermant un pollen à capuchon semblable à celui des onagrariées et cucurbitacées. Lorsque le grain de pollen se gonfle au contact de l'eau, le tube pollinique sort en soulevant cette sorte de capuchon.

Ovaire est formé par 2 carpelles et à une seule loge, cependant dans l'Erythræa centaurea les 2 deux trophospermes pariétaux s'avancent intérieurement de façon à diviser la cavité ovarienne en deux loges.

L'ovaire est surmonté par un style bifide.

Ovules nombreux anatropes.

Fruit est une Capsule renfermant des graines ~~doues~~ munies d'un albumen.

Les produits fournis par cette famille à la matière médicale sont :

Feuilles de Menyanthe.

Sommités de Centaurée.

Racines de Gentiane.

Feuilles de Menyanthe. – plante qui croît dans les lieux humides, à feuilles alternes & trifides. –
Fleurs formées d'un calice gamosépale à 5 divisions; corolle gamopétale à 5 divisions; 5 étamines libres et à anthère à deux loges. –
ovaire formé de deux carpelles.
Cette plante renferme un suc amer et entre dans les espèces amères du Codex.
Son principe actif paraît analogue à celui qu'on retire de la Gentiane et qui est d'ailleurs mal défini.

Sommités de Centaurée. Erythræa centaurea. Cette plante occupe les régions sèches et montagneuses, bien qu'on la rencontre quelquefois dans les endroits humides, de là la distinction commerciale de Centaurée de Montagne et de Marais. Cette dernière a d'ailleurs une valeur moins considérable que l'officinale.
Les feuilles sont opposées. – Fleurs rouges petites, construites sur le type de cette famille c'est à dire le type 5.
Ovaire est formé de deux carpelles, mais les deux trophospermes pariétaux s'avancent vers l'intérieur de façon à diviser la cavité en deux. –
Cependant ces deux trophospermes ne se relient pas complètement.
Cette plante renferme comme la précédente un suc amer, duquel on a retiré une matière résineuse particulière à laquelle on a donné le nom d'Erythrine. Ce corps serait un glucoside capable de se dédoubler sous l'influence des acides en glucose et Erythrocentaurine.

Racine de Gentiane. – fournie par la Gentiane jaune (Gentiana lutea)
Cette plante occupe les régions froides, on la rencontre sur les hauteurs Alpestres. ~~Parmi la saltation~~
Les feuilles sont larges opposées, trifoliées, non stipulées. –
Les fleurs jaunes ou bleues – Calice peu développé; gamosépale dit monophylle à 5 divisions. – Corolle gamopétale à 5 divisions
5 étamines à pollen gros & jaune. –
Ovaire de deux carpelles à ovules anatropes.
C'est la racine de cette plante que l'on rencontre dans les drogueries et qu'on emploie en pharmacie.
La racine est récoltée au moment de la floraison de la plante c'est-à-dire lorsque cette dernière a atteint tout son développement.
On arrache la plante, on coupe la tige au collet & on fait sécher la partie souterraine au soleil.
Lorsque cette dernière est sèche, on la débarrasse de la ~~poussière~~ terre qui la souille et on la livre au commerce

Cette racine se présente en morceaux irréguliers, chagrinés à la surface et doués d'une odeur spéciale. -

Examinées en coupe, on trouve deux zones bien distinctes 1° une couche corticale et 2° une zone ligneuse.

La couche corticale se compose, 1° d'une couche de cellules tabulaires formées par 2 ou 3 assises serrées de cellules arrondies tangentiellement ces dernières renferment de l'amidon et des raphides d'oxalate de chaux. -

La zone ligneuse renferme des vaisseaux, mais pas de rayons médullaires.

Cette plante renferme un principe volatil qui passe à la distillation et qui paraît donner en partie ses propriétés à la plante.

On a extrait aussi une ~~rat~~ matière résineuse particulière de la nature d'un glucoside à laquelle on a donné le nom de Gentiopicrin. Cette dernière substance est très amère.

Duffourc.

Chimie organique.

11

Acides et Aldehydes benzoïques et oxybenzoïques.

Aldehyde benzoïque. L'aldehyde benzoïque constitue ~~essentiellement dans~~ l'essence d'amandes amères. Cette dernière a été rattachée à la fonction aldehyde par Liebig en 1835. — Elle se prépare

1° En deshydrogénant l'alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$.

$$C^{14}H^8O^2 - H^2 = C^{14}H^6O^2$$

2° En désoxydant l'acide benzoïque. Cette désoxydation peut s'effectuer en calcinant un benzoate avec un formiate.

$$C^{14}H^5CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^{14}H^6O^2 + 2CaO,C^2O^4$$

3° On peut encore transformer l'acide benzoïque en un dérivé chloré, puis remplacer le chlore par le cyanogène et enfin ce dernier par l'hydrogène. On a ~~ainsi~~ la suite des dérivés : $C^{14}H^6O^2(HCl) = C^{14}H^5ClO^2$

$C^{14}H^5CyO^2$ et $C^{14}H^6O^2$.

4° Synthétiquement on prépare l'aldéhyde benzoïque en partant du toluène qu'on transforme en dérivés chlorés.

On sait en effet que si dans un flacon renfermant du toluène $C^{14}H^8$ on fait arriver un courant de chlore à froid, on obtient au bout d'un certain temps un ~~divers~~ produit cristallisé ayant pour formule $C^{14}H^8Cl^2$. Ce dernier est analogue au produit qui prend naissance lorsqu'on traite la benzine dans les mêmes circonstances, mais ici le produit a pour formule $C^{12}H^6Cl^2$.

Si on fait au contraire arriver du chlore dans du toluène ~~bouillant~~, mais renfermant de l'iode, on obtient des produits de substitution $C^{14}H^5Cl^3$, $C^{14}H^6Cl^2$; mais ces derniers traités par les alcalis ne se conduisent pas comme des dérivés éthérés c'est à dire perdant leur chlore avec transformation en nouveaux produits oxygénés.

Enfin, si nous nous plaçons dans les conditions précédentes, mais différentes par suite de l'absence d'iode, on obtient des dérivés chlorés, ~~mais~~ qui traités par les alcalis donnent naissance à des alcools. — Ce sont à ces derniers que l'on s'adresse.

Si nous prenons le toluène monochloré $C^{14}H^7Cl$ et que nous le traitons par la potasse fondante, on obtient :

$$C^{14}H^7Cl + KHO^2 = C^{14}H^8O^2 + KCl.$$

L'alcool benzylique ainsi formé, traité avec ménagement par un

un corps oxydant. Donnera l'aldehyde benzylique.

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^2.$$

Préparation. — Dans l'industrie on prépare l'aldehyde benzylique avec les tourteaux d'amandes amères. Dans ces derniers se trouve un glucoside particulier qui traité par une matière albuminoïde particulière l'émulsine, se dédouble en essence d'amandes amères, acide cyanhydrique et glucose.

On a la réaction :

$$2H^2O^2 + C^{40}H^{27}AzO^{22} = HC^2Az + C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

Les tourteaux étant placés avec quantité suffisante d'eau dans la cucurbite d'un alambic, on laisse en contact un certain temps avant de pratiquer la distillation, environ 12 heures. Ce temps est nécessaire pour que la réaction s'effectue, car si on pratiquait immédiatement la distillation, la chaleur coagulerait en partie le ferment et la production demandée ne pourrait réussir. Après ce temps on distille en recueillant l'eau distillée dans un récipient florentin. Lorsque les 3/4 de l'eau de la cucurbite ont distillé, on cohobe en réitérant l'opération tant que le volume de ~~l'eau~~ essence augmente. Après cette série d'opérations on décante l'essence surnageante. Elle est constituée en majeure partie par l'aldehyde benzoïque, mais est souillée par des traces d'ac. cyanhydrique. Pour purifier cette aldehyde, on se base sur la formation du composé cristallisé résultant de la combinaison des aldehydes avec le bisulfite de soude. A cet effet on place d'une solution concentrée de bisulfite de soude dans un flacon et on l'agite avec l'essence. Au bout d'un certain temps, il s'est formé un composé cristallisé ayant pour formule $C^{14}H^6O^2S^2O^4NaO,HO$. Ce composé convenablement essoré et décomposé avec ménagement par l'acide sulfurique donne de l'aldehyde benzoïque pur. —

Depuis un certain temps on trouve dans l'industrie de l'aldehyde benzoïque provenant de la préparation synthétique au moyen du toluène. On peut partir du toluène monochloré $C^{14}H^7Cl$ ou du toluène bichloré $C^{14}H^6Cl^2$.

$$C^{14}H^7Cl + KHO^2 = KCl + C^{14}H^8O^2$$

$$C^{14}H^6Cl^2 + 2KHO^2 = 2KCl + H^2O^2 + C^{14}H^6O^2$$

Dans le premier cas, on obtient de l'alcool benzylique et dans le second cas on obtient directement de l'aldehyde benzylique. Or le chlorure de toluène que l'on utilise pour cette préparation dans l'industrie est en général un mélange de ces différents chlorures, aussi traite-t-on avec ménagement le produit obtenu avec un oxydant peu énergique tel que le nitrate de plomb, par exemple.

L'aldehyde benzoïque obtenu par cette dernière méthode se reconnaîtra facilement par la présence d'une certaine quantité de chlorure de toluène qu'on ne peut lui enlever entièrement.

Propriétés. — L'essence d'amandes amères forme un liquide, légèrement jaunâtre quand elle est pure, elle possède une odeur particulière. D= inférieure à celle de l'eau 0,59. bout à 68°.

Action de l'oxygène. — Conservée au contact de l'air, l'aldehyde benzoïque absorbe rapidement l'oxygène de l'air pour donner naissance a de l'acide benzoïque

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^4$$

Les cristaux de cet acide se remarquent fréquemment dans les flacons où l'on conserve l'essence d'amandes amères.

Action de l'hydrogène. — Si dans un tube renfermant de l'aldehyde benzoïque on place de l'acide iodhydrique et qu'on chauffe pendant quelques heures à une température de 180°; l'acide iodhydrique agit comme source d'hydrogène naissant et le produit final de la réaction est du toluène $C^{14}H^8$

Hydrogène provenant amalgame de sodium, donne alcool benzylique

Action de la chaleur. — à une température de 160°: l'aldehyde benzoïque donne de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque — les deux corps prenant naissance par suite de l'action d'une certaine quantité d'eau provenant de la décomposition d'une partie de l'aldehyde.

$$2C^{14}H^6O^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^8O^2$$

Si on fait passer des vapeurs d'aldehyde benzoïque ~~in~~ dans un tube chauffé au rouge, on obtient comme terme final de la benzine $C^{12}H^6$.

Action des acides. Les acides reagissant sur l'aldehyde benzoïque donnent 3 réactions.

1° 1 équivalent d'aldehyde, + 1 eq. d'un acide reagissant pour donner naissance à un corps avec élimination d'une molécule d'eau.

Soit l'acide formique et l'aldehyde benzoïque

$$C^2H^2O^4 + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6O^4$$

2° 1 équivalent d'acide reagit sur 1 équivalent d'aldehyde pour donner naissance à un corps sans élimination d'eau.

3° 2 équivalents d'acide reagissant sur 1 équivalent d'aldehyde pour donner naissance à un corps avec élimination d'une molécule d'eau.

$$2C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^2(C^4H^3O^3)^2$$ aldehyde benzylique diacétique.

Action des bases. — La potasse reagissant sur l'aldehyde benzylique donne 2 équivalents d'aldehyde entrant en réaction, du benzoate de potasse et le dérivé potassé alcoolique

$$2C^{14}H^6O^2 + 2NaO = C^{14}H^5NaO^4 + C^{14}H^7NaO^2$$

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque donne avec l'aldehyde benzoïque de l'hydrobenzamide.

Action des aldehydes. — L'aldehyde benzylique peut se combiner à l'aldehyde ordinaire pour donner de l'aldehyde cinnamique

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^6O^2 = C^{18}H^8O^2 + H^2O^2$$

La réaction s'effectue avec élimination d'eau.

Action des alcools. — L'aldehyde benzylique peut se combiner aux alcools pour donner naissance à des produits semblables à l'acétal ou aldehyde dialcoolique.

Action du Chlore. Si on fait réagir le ~~chl~~ perchlorure de phosphore sur l'aldehyde benzoïque ou mieux l'oxychlorure de phosphore, on obtient un dérivé chloré de l'aldehyde. — c'est l'aldehyde benzoïque monochloré. $C^{14}H^5ClO^2$.
Cet aldehyde monochloré correspond à l'acide acétique monochloré. —

Acide benzoïque. $C^{14}H^6O^4$. Cet acide existe dans le benjoin.
Il se forme en oxydant l'alcool ou l'aldehyde benzylique

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + H^2O^2$$

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^4$$

Synthétiquement on peut donc le produire en partant du toluène qu'on peut transformer en alcool ou aldehyde par l'intermédiaire des produits chlorés.
Il se produit encore dans la transformation de l'acide hippurique qu'on rencontre en abondance dans les produits des herbivores.
Cet acide est l'acide benzinoglycolamide. Il dérive du glycol. En effet le glycol peut donner. $C^4H^2(AzH^3)(O^4)$ — le produit combiné de l'A. benzoïque donne $C^{14}H^6(C^4H^2(AzH^3)O^4) = C^{18}H^{11}AzO^6$. A. hippurique. —

Préparation. — On le retire du benjoin, soit par voie sèche ou par voie humide.
1° Voie sèche. — Le benjoin convenablement concassé est placé dans un camion en fer que l'on recouvre au moyen d'une feuille de papier non collé, et que l'on fixe à la marmite au moyen de la colle d'amidon. On surmonte l'appareil d'un grand cône en papier. Le tout est convenablement clos. —
L'appareil étant placé sur le feu, le benjoin fond, ~~les vapeurs~~ traversent en se tamisant au travers la feuille de papier non collé et viennent se condenser dans les parties hautes et refroidies par l'air extérieur du cône. —
On obtient ainsi des paillettes nacrées d'acide benzoïque, mais ce dernier est très impur, il est odorant et le pur est inodore.
2° Voie humide — Cette méthode offre un rendement plus considérable et l'acide qu'il fournit est plus pur que le précédent. —
On pulvérise le benjoin et on le porte à ébullition avec un lait de chaux ou une solution de carbonate de soude pendant une 1/2 heure. Au bout de ce temps, tout l'acide passe à l'état de benzoate de soude ou de chaux, qu'on décompose ultérieurement par l'HCl.

Duffour.

Acide benzoïque (suite)

Obtenu par voie humide. L'acide benzoïque est à l'état pulvérulent. On peut l'obtenir cristallisé en le sublimant.—

Propriétés. — cristaux orthorhombiques, fusibles et sublimables, L'acide benzoïque est inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, éther.—

Action de l'Hydrogène — L'acide iodhydrique à 280° donne avec l'acide benzoïque du toluène $C^{14}H^8$.

Action de la Chaleur. Les vapeurs d'acide benzoïque passant à travers un tube au rouge donnent de la benzine $C^{12}H^6$.

Action du Chlore — L'oxychlorure de phosphore réagissant sur un benzoate donne de l'acide benzoïque monochloré ayant pour formule $C^{14}H^5ClO^2$. Le corps est isomère de celui qui prend naissance dans l'action du chlore sur l'aldéhyde benzylique; mais ils diffèrent tous deux par les produits qu'ils donnent lorsqu'on les traite par l'eau et les produits oxydants. En effet si on traite par l'eau le dérivé chloré de l'aldéhyde, ce dernier ne se dédouble pas en acide chlorhydrique et en aldéhyde, mais les agents oxydants donnent de les dérivés chlorés de l'A. benzoïque. Si on traite les dérivés chlorés de l'acide benzoïque par l'eau, ces derniers se dédoublent en acide chlorhydrique et A. benzoïque ou bien en dérivés chlorés de l'A. benzoïque moins chlorés. Les corps oxydants n'ont aucune action sur ces dérivés chlorés. Le produit dérivant de l'acide benzoïque monochloré agit dans toutes les réactions où on le fait intervenir comme source d'acide benzoïque naissant.

Action de l'Ammoniaque — L'ammoniaque réagissant sur l'acide benzoïque donne un corps qui a pour formule $C^{14}H^6O^2(AzH^3)$. c'est la benzamide.—

Action des métaux — L'acide benzoïque est un acide monobasique donnant naissance à une seule série de sels ayant pour formule $C^{14}H^5MO^4$.

Action sur les alcools. — L'acide benzoïque réagissant sur les alcools donne des éthers avec élimination d'eau.— Dans ces réactions on fait intervenir avec avantage le dérivé chloré de l'A. benzoïque

$$C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4 = C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + H^2O^2$$

ou bien

$$C^4H^6O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + HCl.$$

Action sur les aldéhydes. — L'acide benzoïque ou mieux son dérivé chloré peut réagir sur l'aldéhyde ordinaire pour donner naissance à un corps avec élimination d'eau.

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^4O^2 = \sout{H^2O^2}\ C^{18}H^8O^4 + HCl$$

ac. cinnamique

Aldéhydes oxybenzoïques —

La série oxybenzoïque compte 3 isomères {
~~ortho~~ aldéhyde orthoxybenzoïque
aldéhyde métaoxybenzoïque
aldéhyde paraoxybenzoïque.

1° aldéhyde orthoxybenzoïque ou aldéhyde salicylique $C^{14}H^6O^4$.

Cet aldéhyde se forme lorsqu'on oxyde par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate, la saligénine.

2° Lorsqu'on calcine un mélange de salicylate et formiate.

3° Lorsqu'on chauffe ensemble, un mélange de phénate de potasse de chloroforme et de cuivre — il distille de l'aldéhyde salicylique.

A cet effet on dissout du phénol avec de la potasse aqueuse, on y ajoute du chloroforme et de la tournure de cuivre. On distille, on obtient dans ces conditions de l'aldéhyde salicylique qui distille et qu'on rectifie ultérieurement et il reste dans le récipient de l'aldéhyde paraoxybenzoïque, composé beaucoup moins volatil que le précédent.

Au moyen du chloroforme on fixe ainsi les éléments de l'oxyde de carbone sur le phénol. —

Propriétés. L'aldéhyde salicylique est un aldéhyde à fonction mixte c'est un aldéhyde phénol. —

C'est un liquide, qui par fixation d'oxygène donne naissance à l'~~aldéhyde~~ acide oxybenzoïque ortho ou Ac salicylique.

Cet aldéhyde peut se combiner avec l'acide acétique pour donner naissance avec élimination d'une molécule d'eau à l'acide coumarique

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^8 \text{ A. coumarique.}$$

Cet acide coumarique perdant une molécule d'eau, sous l'action des agents déshydratants tel que le chlorure de zinc anhydre donne de la coumarine $C^{18}H^6O^4$. — c'est le principe odorant que l'on rencontre dans la fève tonka —

Par suite de sa fonction mixte. Cet aldéhyde peut jouer le rôle tantôt d'un phénol, tantôt d'un aldéhyde, c'est donc un rôle complexe —

Aldehyde paraoxybenzoïque.

Cet aldéhyde qui appartient à la série para des composés oxybenzoïques est comme résidu dans la préparation du corps correspondant mais de la série ortho au moyen du phénol, du chloroforme et de la tournure de cuivre.
Ce corps possède un point d'ébullition beaucoup plus élevé.
On peut encore l'obtenir en traitant par HCl à une température de 200°
l'aldéhyde anisique, qui est un éther méthylique de l'aldéh. paraoxybenzoïque
à cette température l'alcool méthylique se combine à HCl pour donner naissance à un éther volatil à une basse température, et il reste de l'aldéhyde paraoxybenzoïque facilement séparable. —

Acide oxybenzoïque ortho. ou A. salicylique ordinaire. —

Cet acide peut s'obtenir en oxydant la salicine corps extrait de l'écorce du saule. —
En oxydant l'aldéhyde salicylique.

Préparation — on traite du phénol par la soude de façon à former le dérivé sodé du phénol. Le corps est placé dans un appareil distillatoire dans lequel on fait arriver un courant d' ~~A. benzoïque~~ d'A. carbonique on porte au rouge — en maintenant le courant d'A. carbonique et la température est maintenue élevée tant qu'il distille du phénol. Lorsque la distillation est arrêtée, on cesse de faire passer le courant d'A. carbonique et on laisse refroidir. Il reste dans la cornue du salicylate de soude qu'on dissout dans l'eau et qu'on décompose par l'A. chlorhydrique.
L'Acide salicylique est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool. —

Propriétés. — C'est un corps, cristallisé en aiguilles soyeuses, très légères, introduites dans les voies respiratoires, elles produisent l'éternuement. —
L'A. salicylique se colore facilement à la lumière aussi doit-il être conservé dans des flacons colorés.
Les combinaisons de ~~cette~~ cet acide produisent des réactions très sensibles avec le perchlorure de fer. — Quelques milligrammes de ce corps donnent avec ce réactif une coloration violacée intense. . Cette réaction ne se produit que si la liqueur est neutre. —

Acide paraoxybenzoïque $C^{14}H^6O^6$. —

Cet acide ~~[illegible]~~ provient des dérivés oxybenzoïques de la série para.

Il se forme par oxydation de l'aldehyde paraoxybenzoïque.

Si dans la préparation de l'Acide salicylique nous remplaçons la soude par la potasse, on obtiendra l'Acide paraoxybenzoïque et non de l'A. salicylique. — Cette réaction s'explique par la facilité avec laquelle le salicylate de potasse se décompose à la température à laquelle il faut opérer, en phénate de potasse, A. carbonique et Paraoxybenzoate de potasse. —

Cet acide présente un point d'ébullition plus élevé que l'A. salicylique outre il serait plus vénéneux que lui et ne saurait en aucune façon entrer dans la préparation des médicaments à base d'A. salicylique.

Dufloure

sels — 0
Dosage +5
+5

Analyse qualitative —

Métaux — Acides.

		Métaux		Acides	
	0	Mercure		Carbonate	+5
-5		Alumine		Chlorure	+5
	+5	Zinc		Sulfate	
-5		Strontiane			
-5		Magnésie			

Le sel est insoluble dans l'eau; mais soluble dans l'eau régale bouillante. —

HS. donne un ~~déjà~~ précipité noir. — le précipité ~~paraît en partie soluble dans~~ est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque d'où je conclus à l'absence d'Or, platine, arsenic, antimoine, et étain.

Traité par l'acide nitrique bouillant, après avoir été convenablement lavé de façon à le débarrasser de toute trace d'HCl; il paraît en partie soluble; mais la majeure partie reste à l'état de sulfure noir insoluble — le sulfure traité à chaud par l'eau régale se dissout et on obtient toutes les réactions du Mercure maximum. +

Il a dû se dissoudre dans le premier traitement par l'acide nitrique bouillant, un métal appartenant à la série du mercure maximum, mais à défaut de réactions nettes, je ne le nommerai pas.

La liqueur primitive débarrassée du précipité par HS, et portée à l'ébullition, lorsque tout HS s'est dégagé nous ajoutons de l'ammoniaque en très-grand excès. Il se forme un précipité gélatineux que nous recueillons. Jeté sur un filtre, nous le dissolvons après l'avoir convenablement lavé dans HCl. —

La dissolution acide traitée à chaud par la potasse, donne un précipité qui ne tarde pas à se dissoudre en partie — La dissolution filtrée, ~~additionnée~~ ramenée à réaction acide par

l'A. chlorhydrique donne par addition d'Ammoniaque en excès un précipité persistant. — Je conclus à la présence de l'Aluminium. La liqueur débarrassée de l'Aluminium est additionnée de sulfhydrate d'Ammoniaque. Un précipité abondant prend naissance, il est blanc et ne peut par conséquent être que du Zinc ou du Manganèse. — Jeté sur un filtre, il est lavé et dissous dans HCl — l'Ammoniaque ajoutée à la solution donne un précipité soluble dans un excès c'est du Zinc —

Notre solution précédente débarrassée du Zinc par le sulfhydrate d'Ammoniaque est additionnée après filtration d'un grand excès de carbonate d'Ammoniaque — Dans ces conditions étant donné la façon dont nous avons opéré il se trouve au sein de la liqueur déjà du chlorhydrate d'Ammoniaque, la Magnésie ne saurait donc être précipitée. — Nous obtenons un précipité blanc que nous jetons sur un filtre et lavons convenablement — le précipité de carbonate est dissous dans HCl — La liqueur se précipite à chaud par une solution de sulfate de chaux; mais ne précipite pas par une solution d'A. hydrofluosilicique — Par ces réactions et la coloration à la flamme la Strontiane se trouve décelée.

Enfin la liqueur primitive ayant subi les opérations énumérées ci-dessus est additionnée de quelques gouttes d'A. sulfurique pour la débarrasser entièrement de la Strontiane. — On ajoute de l'Ammoniaque et du Phosphate de soude — Par agitation prolongée nous obtenons un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien — d'où nous concluons à la présence de Magnésie.

Le mélange de ces différents sels traités par un Acide donne un gaz troublant l'eau de chaux ——— A. carbonique.

Le sel le mélange fondu avec du carbonate soude donne une combinaison que nous reprenons ensuite par l'eau distillée. Il est clair que les Acides de sels en partie insoluble sont passés en combinaison avec la soude pour donner des sels solubles. — La solution sodique est donc additionnée par un grand excès de nitrate de baryte — Le précipité ainsi obtenu est composé en partie de carbonate de baryte provenant de l'A. carbonique du carbonate soude employé en excès, partie par d'un sel insoluble dans l'HCl concentré et bouillant — c'est du sulfate baryte — d'où je conclus à la présence ~~d'HCl~~ de sulfate.

Enfin la solution sodique précipitée de baryum de l'Ac. sulfurique. Par le nitrate de baryte, donne avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'AzH^3. — présence de chlorures

---

Essai quantitatif. — Dosage du bioxyde de manganèse naturel.

Gay-Lussac a montré que 4 gr. de bioxyde de manganèse pur donnent lorsqu'on les traite par HCl. 1 litre de Chl. à 0° et à la pression 760.

Si donc on prend 4 gr. de bioxyde manganèse naturel, qu'on les traite par HCl et qu'on fasse arriver le chlore qui se dégage dans une solution étendue et froide de potasse on obtiendra un mélange de chlorure de potassium et d'hypochlorite de potasse dont on pourra conclure à la quantité de chlore dégagé. — Nous ferons remarquer que pour que ce procédé ait une exactitude tant soit peu approchée, il est nécessaire d'opérer avec une solution étendue et froide de potasse. On sait en effet que si la solution était concentrée & chaude il se formerait un mélange de chlorure et de chlorate, or ces deux sels sont sans action sur la solution d'Ac. arsénieux de Gay-Lussac. —

Tout le chlore provenant de l'action de HCl sur les 4 gr. de MnO^2 placés dans un ballon, s'étant dégagé, nous complétons le volume d'un litre avec de l'eau distillée et la solution de chlorure et d'hypochlorite de potassium —

Une burette est remplie avec cette liqueur, tandis que de l'autre côté, nous plaçons 10 cc de la liqueur ~~traitée~~ titrée Gay-Lussac dans un vase à réaction, nous additionnons d'une goutte de solution de sulfate d'indigo et d'un peu d'HCl — il est indispensable d'opérer en liqueur acide, les alcalis ayant une action décolorante sur le sulfate d'indigo. —

Les choses étant ainsi disposées, nous faisons couler la solution à doser avec la burette goutte à goutte jusqu'à ce que l'addition d'une goutte décolore complètement la liqueur ~~alcalimétrique~~ chlorométrique

L'expérience nous montre que dans ces conditions il faut 46 centi. cubes pour décolorer 10 cc. cubes de liqueur ~~alcalimétrique~~ chlorométrique. Or la solution d'Gay-Lussac est dosée de telle façon que 10 cc. cubes correspondent exactement à 0,1 de Chlore

Donc. 46. c. cubes de la solution = 0.1 c. chl.

1 ——— $\frac{0,1}{46}$

1000° ——— $\frac{100}{4.6}$ = ~~2,17~~ chl. = 2,18

100 | 46
080 | 2,18
340

Or 1 grammes de bioxyde manganèse ont donc dégagé ~~0,21~~ 2,18 chl.

Le ~~1 gr.~~ 1 Litre de Chlore = 2.44 × 1.293 = 3.154.

2.44
1.293
732
2196
488
244
3,15492

Donc si 4 gr. pur dégagent ——— 3,154 gr.
25
15770
6308
78850

83.90
78.85
5.05

[signature]